

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND

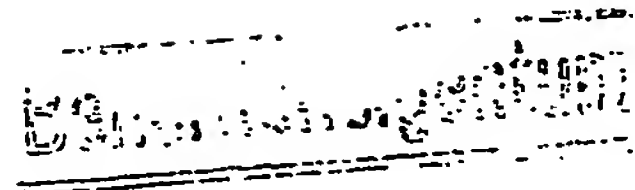


DEUTSCHES  
PATENTAMT

①⑫ **Offenlegungsschrift**  
①⑪ **DE 3616611 A1**

⑤① Int. Cl. 4:  
**C10G 49/08**  
C 07 C 9/02  
// C10L 1/00,1/04

②① Aktenzeichen: P 38 16 611.1  
②② Anmeldetag: 16. 5. 86  
②③ Offenlegungstag: 19. 11. 87



DE 3616611 A1

⑦① Anmelder:  
Linde AG, 6200 Wiesbaden, DE

⑦② Erfinder:  
Zimmermann, Heinz, Dr., 8000 München, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Flüssiggas

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Flüssiggas aus einem unterhalb von 200°C siedenden KW-Einsatzstrom beschrieben. Um den Volumenanteil von Wasserstoff je Volumenanteil Beschickung erheblich zu reduzieren, wird vorgeschlagen, daß der Einsatzstrom bei einem Druck zwischen 10 und 80 bar, einer Temperatur zwischen 350 und 450°C, einer Raumgeschwindigkeit LHSV zwischen 0,1 und 5 h<sup>-1</sup> und einem Verhältnis von Wasserstoff zu Einsatz zwischen 150 und 500 über einem Katalysator, der Metallkomponenten aus der VI. und VIII. Gruppe des Periodensystems der Elemente auf der Basis eines Y-Zeolithe enthält, umgesetzt wird.

DE 3616611 A1

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Flüssiggas aus einem unterhalb von 200°C siedenden Kohlenwasserstoff-einsatzstrom, dadurch gekennzeichnet, daß der Einsatzstrom bei einem Druck zwischen 10 und 80 bar, einer Temperatur zwischen 350 und 450°C, einer Raumgeschwindigkeit LHSV zwischen 0,1 und 5 h<sup>-1</sup> und einem Verhältnis von Wasserstoff zu Einsatz zwischen 150 und 500 über einem Katalysator, der Metallkomponenten aus der VI und VIII Gruppe des Periodensystems der Elemente auf der Basis eines Y-Zeolithen enthält, umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Ni/Mo-Katalysator auf der Basis eines Y-Zeolithen in sulfidierter Form verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß nicht umgesetzte Kohlenwasserstoffe als Blendkomponente für Benzin oder als petrochemischer Einsatz zur Gewinnung aromatischer Kohlenwasserstoffe verwendet werden.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Flüssiggas aus einem unterhalb von 200°C siedenden Kohlenwasserstoffeinsatzstrom.

Flüssiggas, das heißt, verflüssigtes Erdölgas oder LPG, fällt bei den üblichen katalytischen oder thermischen Crackverfahren als Nebenprodukt in relativ geringen Mengen an, die meist noch hydrierend nachbehandelt werden müssen. Bei den katalytischen Crackverfahren werden ca. 10 Gew.% LPG gewonnen, wovon 70% ungesättigt sind. Bei Steam-Crack-Verfahren fallen ca. 0,4 Gew.% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 0,4 Gew.% C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, 0,4 Gew.% C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>, 4 Gew.% C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> und 0,1 Gew.% C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> an.

Um höhere Ausbeuten an LPG zu erreichen, wurde auch schon vorgeschlagen, LPG aus einer Kohlenwasserstoffbeschickung, die unterhalb 316°C siedet, herzustellen. bei diesem aus der DE-OS 28 41 977 bekannten Verfahren wird ein Katalysator benutzt, der eine Metallkomponente der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente in Kombination mit einem extrudierten Mordenit-Trägermaterial umfaßt, welches letzteres in gleichmäßiger Verteilung etwa 15 bis 40 Gew.% feinteiliger Tonerdeteilchen enthält. Mit dem bekannten Verfahren ist jedoch ein sehr hoher Volumenanteil Wasserstoff je Volumenanteil Beschickung, nämlich zwischen 890 und 1670 erforderlich.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art so auszugestalten, daß der Volumenanteil von Wasserstoff je Volumenanteil Beschickung erheblich reduziert werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Einsatzstrom bei einem Druck zwischen 10 und 80 bar, einer Temperatur zwischen 350 und 450°C, einer Raumgeschwindigkeit LHSV zwischen 0,1 und 5 h<sup>-1</sup> und einem Verhältnis von Wasserstoff zu Einsatz zwischen 150 und 500 über einem Katalysator, der Metallkomponenten aus der VI. und VIII. Gruppe des Periodensystems der Elemente auf der Basis eines Y-Zeolithen enthält, umgesetzt wird.

Mit besonderem Vorteil wird dabei ein Ni/Mo-Katalysator auf der Basis eines Y-Zeolithen in sulfidierter Form verwendet. Der Katalysator kann dabei in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

Die Verwendung der sulfidierten Form des Katalysators hat den Vorteil, daß schwefelhaltige Einsatzkohlenwasserstoffe ohne Vorbehandlung der Umsetzung zugeführt werden können. Bei der Umsetzung werden die Einsätze in hohem Maß entschwefelt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, LPG insbesondere aus Naphtha zu gewinnen. In Abhängigkeit vom Einsatz und den Reaktionsbedingungen sind bei einfachem Durchsatz Konversionen bis 40 Gew.% bei einer LPG-Selektivität von 95% möglich. Die H<sub>2</sub>-Verbräuche hängen linear von der Konversion ab und sind weitgehend unabhängig vom Einsatz. Dies bedeutet, daß der verbrauchte Wasserstoff überwiegend zur Sättigung von C<sub>3</sub>-, C<sub>4</sub>- und C<sub>5</sub>-Crackprodukten benötigt wird. Unter den erfindungsgemäßen Reaktionsbedingungen erfolgt keine Aromatenhydrierung.

Die Bildung von LPG erfolgt durch Crackung von Paraffinen und Naphthenen, wobei die Crackung in der Mitte des Moleküls erfolgt. Aus C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffen werden somit C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffe, aus C<sub>7</sub>-Kohlenwasserstoffen, C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe, aus C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffen, C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe und aus C<sub>9</sub>-Kohlenwasserstoffen, C<sub>4</sub>- und C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe gebildet.

Die nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffe werden durch die Crackung von Paraffinen aromatenreicher, d. h. die Oktanzahlen des Naphtha werden bei der Reaktion deutlich erhöht, wodurch der Schnitt aufgewertet wird. Die nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffe können daher zweckmäßig als Blendkomponenten für Benzin oder als petrochemischer Einsatz zur Gewinnung von aromatischen Kohlenwasserstoffen verwendet werden.

Die an sich bereits sehr hohe LPG-Ausbeute bis ca. 40 Gew.% bei einfachem Durchsatz kann durch teilweises Rückführen bis auf ca. 70 Gew.% bei gleichbleibender LPG-Selektivität von 95% gesteigert werden. Das gewonnene LPG ist frei von ungesättigten Verbindungen und kann nach der Trennung, die vorzugsweise destillativ durchgeführt wird, direkt weiterverarbeitet werden.

Bei den nachfolgend beschriebenen Versuchen wurden zwei Einsätze verwendet, nämlich zum einen ein sogenanntes Full-Range-Naphtha (Siedebereich zwischen ca. 50 und 160°C) und zum anderen ein aromatenreicher Schnitt (Siedebereich zwischen ca. 50–190°C).

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die Einsatzanalysen wiedergegeben.

Tabelle 1

	Full-Range Naphtha	Aromatenreiches Naphtha
Dichte 15°C	0,732	0,754
Oktanzahl	—	92,4
Sieverlauf		
Siedebeginn	60	32
10 %	85	51
30 %	102	83
50 %	115	114
70 %	127	140
90 %	145	177
95 %	153	—
Siedeende	164	199
P	59,2	46,7
O	—	2,7
N	29,4	10,5
A	11,4	40,1

In der nachfolgenden Tabelle 2 sind die unterschiedlichen Versuchsbedingungen dargestellt.

Tabelle 2

Druck (bar)	Temperatur (°C)	LHSV (h <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> /Einsatz (Nm <sup>3</sup> /t)
50	370	1	150
50	390	1	150
50	410	1	150
50	420	1	150
50	420	0,5	150

Die Ergebnisse der Versuche mit Full-Range-Naphtha sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengestellt. Für alle Versuche gilt ein Druck von 50 bar und ein Verhältnis H<sub>2</sub>/Einsatz von 150 Nm<sup>3</sup>/t.

Tabelle 3

Mittlere Reaktor- temp. (°C)	LHSV (h <sup>-1</sup> )	Ausbeuten bezogen auf Einsatz (Gew.-%)				Konversion (Gew.-%)	H <sub>2</sub> -Verbrauch (Nm <sup>3</sup> /t)
		C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>		
377	1	0,031	0,230	3,946	14,395	18,60	52,35
396	1	0,241	1,143	9,213	22,810	32,78	87,70
416	1	0,243	0,899	8,114	23,771	33,02	92,26
418	0,5	0,618	1,742	11,627	27,206	41,19	115,1

Die Ergebnisse der Versuche mit dem aromatenreichen Naphtha sind in der folgenden Tabelle 4 zusammengestellt. Für alle Versuche gilt ein Druck von 50 bar und ein Verhältnis H<sub>2</sub>/Einsatz von 150 Nm<sup>3</sup>/t.

Tabelle 4

403	1	0,159	0,864	4,003	18,072	23,09	59,25
425	1	0,385	1,424	4,709	16,840	23,36	58,36
421	0,5	0,570	2,711	8,670	21,270	33,22	83,53

Wie aus den Versuchen deutlich wird, können bei einfachem Durchsatz Konversionen bis 40 Gew.% bei einer LPG-Selektivität von 95% erreicht werden.

Wie ebenfalls aus den Versuchen hervorgeht, erscheint die Verwendung von aromatenreichen Einsätzen, wenig sinnvoll. Aufgrund des relativ hohen Aromatengehaltes sind die mit einem derartigen Einsatz erzielbaren LPG-Ausbeuten begrenzt.

- Leerseite -